

(54) ELECTROLYTIC DESCALING METHOD FOR ANNEALED STAINLESS STEEL STRIP

(11) 3-207899 (A) (43) 11.9.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-1463 (22) 10.1.1990
 (71) KAWASAKI STEEL CORP (72) HIDEKO YASUHARA(2)
 (51) Int. Cl.⁵ C25F1 06

PURPOSE: To efficiently apply electrolytic descaling to an annealed stainless steel strip by carrying out electrolysis in the transpassivity region of an anode polarization curve by using an electrolyte containing respective ions of nitric acid, chlorine, fluorine, and sulfuric acid.

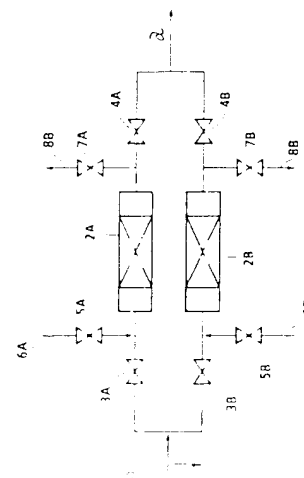
CONSTITUTION: An electrolyte containing one or more kinds among 50-200g/l of nitric acid ions, 1-15g/l of chlorine ions, 0.5-10g/l of fluorine ions, and 1-20g/l of sulfuric acid ions is prepared. An anode polarization curve fixed by the type of the stainless steel and the temp. and composition of the electrolyte is determined. Then, electrolytic descaling is carried out by using the above electrolyte in the transpassivity region of the above anode polarization curve, preferably, at $\leq 1.5V$ (on the basis of saturated calomel electrode). By this method, surface luster after descaling can be improved.

(54) METHOD FOR REMOVING CARBON MONOXIDE IN REFORMED GAS AS RAW MATERIAL FOR HYDROGEN

(11) 3-208801 (A) (43) 12.9.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-2512 (22) 11.1.1990
 (71) MITSUBISHI HEAVY IND LTD (72) CHOICHI FURUYA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ C01B3/00, B01J20/08, B01J23/42

PURPOSE: To reduce the CO in the reformed gas as the raw material for hydrogen to a trace amt. by bringing the reformed gas contg. CO as an impurity into contact with a platinum-based adsorbent to selectively adsorb CO and oxidizing the adsorbed CO with air or oxygen to CO₂ which is then removed.

CONSTITUTION: A platinum-based adsorbent obtained by depositing platinum on aluminum oxide is packed into towers 2A and 2B. The reformed gas as the raw material for hydrogen contg. CO as an impurity is alternately introduced into the towers 2A and 2B to selectively adsorb CO. Air or oxygen is then introduced into the towers 2A and 2B from an inlet pipe 6A or 6B to oxidize CO adsorbed on the adsorbent to CO₂ which is then removed. Since the reformed gas thus obtained does not contain CO which poisons a catalyst, the gas is appropriately supplied to a solid high molecular electrolyte membrane-type fuel cell.



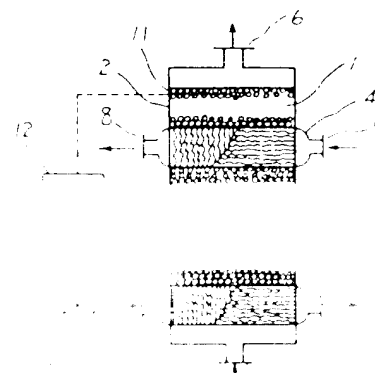
1 reformed gas as raw material for hydrogen contg. CO
 2B exhaust pipe of reformed gas

(54) CO CONVERTER

(11) 3-208802 (A) (43) 12.9.1991 (19) JP
 (21) Appl. No. 2-3599 (22) 12.1.1990
 (71) HITACHI LTD (72) ISAO OBATA(4)
 (51) Int. Cl.⁵ C01B3/16

PURPOSE: To provide a CO converter having a long service life and high performance by measuring the temp. of a gas on the outlet side of a vessel packed with a CO conversion catalyst and controlling the amt. of cooling water based on the measurement signal to hold the outlet gas at a specified temp.

CONSTITUTION: A vessel 1 is packed with a CO conversion catalyst 2. An inlet



pipe 6 is connected to the vessel 1. A cooling water pipe 8 is attached to the outer surface of the vessel 1. A temperature sensor 11 is attached to the outlet side of the vessel 1. A controller 12 is connected to the sensor 11 and the cooling water pipe 8. The controller 12 is based on the measurement signal to adjust the amt. of cooling water supplied to the cooling water pipe 8, so that the outlet gas is held at a specified

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-208801

⑬ Int.Cl.⁵

C 01 B 3/00
B 01 J 20/08
23/42

識別記号

庁内整理番号

Z 9041-4G
C 6939-4G
M 8017-4G

⑭ 公開 平成3年(1991)9月12日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 水素原料改質ガス中の一酸化炭素除去方法

⑯ 特 願 平2-2512

⑰ 出 願 平2(1990)1月11日

⑱ 発 明 者 古 屋 長 一 山梨県甲府市大手2丁目4番 3-31号
⑱ 発 明 者 和 田 香 神奈川県相模原市田名3000番地 三菱重工業株式会社相模
原製作所内
⑱ 発 明 者 嶋 田 隆 文 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株
式会社広島研究所内
⑱ 発 明 者 今 井 哲 也 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株
式会社広島研究所内
⑱ 発 明 者 柳 正 明 広島県広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株
式会社広島研究所内
⑲ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 光石 英俊 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

水素原料改質ガス中の一酸化炭素除去方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 一酸化炭素を含む水素原料改質ガスを白金系吸着剤に接触させて該水素原料改質ガス中の一酸化炭素を選択的に吸着する吸着工程と、この白金系吸着剤に空気若しくは酸素を接触させて該白金系吸着剤に吸着している一酸化炭素を酸化除去する酸化脱離工程とを含むことを特徴とする水素原料改質ガス中の一酸化炭素除去方法。
- (2) 白金系吸着剤が、酸化アルミニウムに白金を担持したものである請求項1記載の水素原料改質ガス中の一酸化炭素除去方法。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

素ガスを含む改質ガス中の微量の一酸化炭素除去に適した水素原料改質ガス中の一酸化炭素除去方法に関する。

<従来の技術>

燃料電池は、資源の枯渇問題を有する化石燃料を使う必要がない上、騒音をほとんど発生せず、エネルギーの回収効率も他のエネルギー機関と較べて非常に高くできる等の優れた特徴を持っているため、例えばビルディング単位や工場単位の比較的小型の発電プラントとして利用されている。

近年、この燃料電池を車載用の内燃機関に代えて作動するモータの電源として利用し、このモータにより車両等を駆動することが考えられている。この場合に重要なことは、反応によって生成する物質をできるだけ再利用することは当然のこととして、車載用であることから明らかなように、余り大きな出力

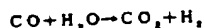
ような点から固体高分子電解質膜燃料電池が注目されている。

かかる固体高分子電解質膜燃料電池では、主にメタノールを改質して得られる水素原料改質ガスを電池本体の水素極側に供給して発電する方式が採られている。ここで、電池本体は固体高分子電解質膜の両側に触媒を含むガス拡散電極を接合したものである。ここで問題となるのは、ガス拡散電極に含まれる触媒が、特に100℃と低温で動作される燃料電池の場合には、一酸化炭素(CO)により被毒され易いことである。このように改質ガス中にCOが含まれていると触媒が被毒されて発電性能が低下してしまうので、改質ガス中のCO濃度は低温型の燃料電池では特に10ppm以下に抑える必要がある。

したがって、水素原料改質ガスを固体高分子電解質膜燃料電池に用いる場合には、改質ガスに水蒸気を添加して一酸化炭素シフト触媒と接触させて一酸化炭素を二酸化炭素に転

化するというCOシフト処理がなされている。

ここで、COシフト処理では、



という可逆反応が起こり、その際、残留CO濃度は、反応温度が低いほど、また、反応圧力が高いほど、さらに、水蒸気/カーボン比が高いほど、低下させることができる。例えば、Fe-Cr系触媒を用い、反応温度を200℃で、反応圧力を20atm、水蒸気/カーボン比を4としてCOシフト処理すると残留一酸化炭素濃度を約0.1%(1000ppm)とすることもできるが、小型の燃料電池装置にとめることを前提とすると種々の制約があるため、COシフト処理によるCO除去は現実的には1%前後までが限界である。

したがって、特に低温型固体高分子電解質燃料電池用の水素原料改質ガスとするには、COシフト処理の後に、さらにCO除去を行う必要がある。

そこで、提案されているのが、水素原料改

質ガス中のCOを選択的に酸化する方法(以下、セレクトオキシという)である。すなわち、水素原料改質ガス中に空気若しくは酸素を導入することによりCOを酸化してCO₂に変化する方法である。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、前述したセレクトオキシによるとCOと共にH₂も酸化されてしまうので、現在の触媒でCOを例えば10ppm又はそれ以下まで低減しようとするとかかなり大型化せざるを得ない。したがって、現実には100ppm前後のCOが残存することになる。

一方、固体高分子電解質燃料電池の水素極中の被毒された触媒を再生する方法として水素極中に空気を導入する方法が提案されている。しかしながらこの場合には、COの酸化反応よりH₂の酸化反応の割合の方が多く、過

改質ガス中的一酸化炭素を例えば10ppm以下という極微量まで低減することができる水素原料改質ガス中的一酸化炭素除去方法を提供することを目的とする。

<課題を解決するための手段>

前記目的を達成する本発明に係る水素原料改質ガス中的一酸化炭素除去方法は、一酸化炭素を含む水素原料改質ガスを白金系吸着剤に接触させて該水素原料改質ガス中的一酸化炭素を選択的に吸着する吸着工程と、この白金系吸着剤に空気若しくは酸素を接触させて該白金系吸着剤に吸着している一酸化炭素を酸化除去する酸化脱離工程とを含むことを特徴とする。

<作 用>

水素原料改質ガスが白金系吸着剤に接触すると、H₂とCOとの吸着速度の差により改質ガス中のCOが選択的に吸着する。一方、白

したがって、白金系吸着剤を2系統以上並設し、交互に吸着・脱離をくり返すことにより、連続処理ができる。

<実施例>

以下、本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。

第1図は、本実施例の一酸化炭素除去方法の概念図である。図面に示すように、改質ガス供給管1を2系統に分け、それぞれに吸着剤充填塔2A、2Bが介装されている。各吸着剤充填塔2A、2Bには白金系吸着剤が充填されており、吸着剤充填塔2Aの上流及び下流側にはバルブ3A、4Aが、また、吸着剤充填塔2Bの上流及び下流側にはバルブ3B、4Bがそれぞれ介装されている。さらに、吸着剤充填塔2A、2Bとバルブ3A、3Bとの間にはそれぞれバルブ5A、5Bを介して空気導入管6A、6Bが、また、吸着剤充填塔2A、2Bとバルブ4A、4Bとの間にはそれぞれバルブ7A、7Bを介して排気管8A、

8Bが接続されている。なお、吸着剤充填塔2A、2Bに充填する白金系吸着剤としては、 H_2 の吸着速度に対してCOの吸着速度が大きいものであれば特に限定されないが、好ましくは白金を酸化アルミニウム(Al_2O_3)に担持したものを用いるのがよい。

このような構成で改質ガス中のCO除去を連続的に行うには、まず、バルブ3A、4A以外は全て止じた状態として改質ガス供給管1からCOを含有する水素原料改質ガスを導入する。これにより改質ガスは吸着剤充填塔2Aに導かれ、白金系吸着剤と接触することになり、改質ガス中のCOが選択的に除去される。

次に、吸着剤充填塔2A中の吸着剤が飽和する前にバルブ3A、4Aを閉とすると同時にバルブ3B、4Bを開とし、吸着剤充填塔2Bに切り換える。これにより、吸着剤充填塔2B中の白金系吸着剤に改質ガスが接触することになり、COが同様に除去される。

そして、吸着剤充填塔2BでCO除去を行っている間に吸着剤充填塔2Aの再生を行う。この再生処理は、バルブ5A、7Aを開として空気導入管6Aから空気を吸着剤充填塔2Aに導入することにより行う。ここで、吸着されているCOは酸化されて CO_2 として脱離し、排気管8Aから排気される。

このような再生は短時間で完了するが、好ましくはマスフローメータ等を介して必要最低限の空気若しくは酸素を導入するようにするのがよい。これは再生した吸着剤中に O_2 が残留するのを防止するためである。吸着剤中に O_2 が残留すると、次に導入される水素原料改質ガス中の H_2 が酸化されてしまい好ましくないからである。また、 O_2 の残留を防止する方法としては、空気導入後吸着剤充填塔2A内を真空引きするか、または酸素置換する方

吸着剤充填塔2Bから吸着剤充填塔2Aへの切り替えを行う。そして、吸着剤充填塔2Bはバルブ5B、7Bを開として空気導入管6Bから空気若しくは酸素を導入することにより、上述したように再生される。

このように順次吸着剤充填塔2A、2Bの切り換えをくり返すことにより、連続的にCO除去を行うことができる。なお、吸着剤充填塔2A、2Bの切り換えは一定時間毎に行うようにしてもいいし、COセンサにより吸着剤充填塔2A、2B導入前のCO濃度を定期的に検知するか、またはCO除去処理後のCO濃度を検知するかして必要に応じて行うようにしてもよい。

なお、吸着酸化を効率よく動作させるために、装置を水冷などの方法で冷却し、温度をコントロールするのが望ましい。

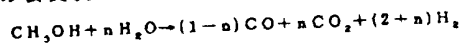
次に、以上説明したCO除去方法を図体高

2図を参照しながら説明する。

同図に示すように、燃料電池本体11の水素極12に供給されるメタノール改質ガスはメタノール改質装置13で製造される。メタノール改質装置13は改質部14及び予熱部15からなり、改質部14は水素極12からの未反応ガス及び空気からなる燃焼用ガスの燃焼により加熱され、また、予熱部15は改質部14を加熱した燃焼用ガスの排ガスにより加熱されるようになっている。この予熱部15は、改質用メタノール供給管16を介してメタノールタンク17と連結されており、改質用メタノール供給管16の途中には改質ガスの原料となるメタノールタンク17中のメタノール18をメタノール改質装置13へ圧送するためのモータ19駆動のポンプ20が取り付けられている。また、改質用メタノール供給管16の途中には、一端側が水タンク21に連通する水供給管22の他端側が接続されており、この水供給管22の途中には

メタノール18と共に改質原料となる水タンク21内の水23を改質用メタノール供給管16内に圧送するためのモータ24駆動のポンプ25が取り付けられている。

したがって、メタノール18と水23とからなる改質原料は、予熱部15中の予熱管26を通過する間に、上述した燃焼用ガスが燃焼して生成した高温の燃焼排ガスとの間での熱交換により200℃～500℃程度に予熱される。そして、予熱された改質原料は改質部14でガス化されて改質ガス生成管27中を通過し、この改質ガス生成管27に充填された改質用触媒に加熱下で接触することになり、次の改質反応により改質される。



但し、 $0 < n < 1$

このような改質においては、メタノール18と水23との混合比は、1モルのメタノールに対して水を0.05モルから5モル程度に設定するのが望ましい。また、原料ガスの改質

反応を効率良く行わせるためには、改質ガス生成管27内の圧力を一平方センチメートル当たり0kg重～20kg重程度に設定し、又、この改質ガス生成管27内の温度を200℃～600℃程度に設定することが望ましい。

なお、改質用触媒としては、例えばプラチナ(Pt)及びパラジウム(Pd)及びロジウム(Rh)及びニッケル(Ni)の内の少なくとも一つの元素を含むもの、或いは銅(Cu)及び亜鉛(Zn)及びクロム(Cr)の内の少なくとも一つの元素を含むものを挙げることができる。

また、メタノール改質装置13の始動時には燃焼用ガスに用いる電池本体11からの未反応ガスの代りにメタノールタンク17中のメタノール18を供給するようになっている。すなわち、改質部14とメタノールタンク17とを接続する改質用メタノール供給管28が

いる。この始動装置29はメタノールタンク17内のメタノール18を改質部14内の図示しないノズル部側に圧送するための図示しない始動用燃料供給ポンプと、この始動用燃料供給ポンプから供給されるメタノール18を蒸発気化させて図示しないノズル部へ送り込むための図示しないメタノール気化器とを具備している。

一方、このメタノール改質装置13の改質ガス出口側に連通するように第1のCO低減装置30が設けられている。この第1のCO低減装置30には、改質ガス生成管27内での改質反応により生成する改質ガス中のCOを低減するためのCOシフト触媒が充填されている。なお、COシフト触媒としては、例えば銅(Cu)及び亜鉛(Zn)の内の少なくとも一つの元素を含むものを挙げる事ができる。

CO₂に転化され、CO濃度は1%程度まで低減されるようになっている。

また、この第1のCO低減装置30に流通する改質ガス供給管31は第2のCO低減装置32に接続されている。この第2のCO低減装置32では、改質ガスに空気を導入することにより、上述したように1%程度となったCOを、さらに100ppm程度まで低減する処理(セレクトオキシ)が行われている。

そして、このようにCOが低減された改質ガスは通常は加湿装置33により加湿された後、燃料電池本体11の水素極12側に導入されるが、本実施例では加湿後において、上述したようなCO除去処理を行うようにしている。すなわち、改質ガス供給管31の第2のCO低減装置32と燃料電池本体11との間には加湿装置33及びCO除去装置100が順次取り付けられており、このCO除去装置100では第1図に示すような方法により連続的にCO除去を行うようになっている。

池41から電気を供給されるブロワ駆動モータ42により駆動されている。なお、蓄電池41には、第1のCO低減装置30と第2のCO低減装置32との間の改質ガス供給管31に介装される排気タービン43によって駆動される発電機44により発電された電気が蓄えられるようになっている。また、前記ブロワ37からの空気供給管36から分岐する第2の空気供給管45はメタノール供給管28の途中に流通しており、この第2の空気供給管45を介して前述したようにメタノール改質装置13の改質部14においての燃焼ガスとなる空気が供給されている。

なお、前記モータ19、24もブロワ駆動モータと同様に蓄電池41から供給される電気によって運転されるようになっている。

また、前記水タンク21と燃料電池本体11

これによりCOが10ppm以下に低減された改質ガスは、燃料電池本体11の水素極12に供給される。

そして、このように燃料電池本体11の水素極12に送り込まれた改質ガスのうち、余剰の未反応ガスは、燃料電池本体11と前記メタノール改質装置13の改質部14とを流通する未反応ガス供給管34を介して改質部14へ供給される。

一方、燃料電池本体11の酸素極35には空気供給管38を介してブロワ37が連結されており、このブロワ37からの加圧空気が酸素極35側へ圧送されるようになっている。そして、この空気は燃料電池本体11内の酸素極35側で反応生成水を含んだ状態となって酸素極35に接続される気水分離器36に供給され、この内の水分が水回収管39を介して水タンク21に回収され、気体分が排気管40から外部へ排出される。

ここで、前記ブロワ37は電源である蓄電

46の途中には、水タンク21内の水23を燃料電池本体11に供給してこの燃料電池本体11を冷却し、逆に加熱された冷却水を加湿装置33に送るためのモータ47駆動のポンプ48が設けられている。なお、加湿装置33内では改質ガス供給管31内を流れる改質ガスと加熱された冷却水とがガス拡散膜を介して接触しており、加熱された冷却水の温度に対応する水蒸気分圧で改質ガスに水蒸気が添加されるようになっている。また、モータ47は蓄電池の電気によって運転されるようになっている。

このような装置により発電を行う際、CO除去装置100内の2基の吸着剤充填塔を交互に用いるようにすれば、水素極12のCO被毒による発電性能の低下がなくなり、安定した発電の継続が可能である。

次に、本発明によるCO除去試験を行

試験例 1

平均粒径 2 μm の γ-アルミナ担体を塩化白金酸の水溶液に浸漬し、乾燥後 300℃ で水素還元を行い、白金が 1 重量% 担持した吸着剤を調製した。

この吸着剤 20 g をリアクタに充填し、温度 30℃ で CO 100 ppm 含有する水素ガスを 10 Nℓ/h の流量で流通し、リアクタ出口ガスの CO 濃度を測定した。この結果、CO 濃度は 70 分まで 0 ppm であり、その以降上昇して 90 分後に入口ガスと同じ 100 ppm となった。

次いで、このリアクタに空気を 1 Nℓ/h の流量で流通し、吸着した CO を脱離させた。このときのリアクタの出口ガスの CO₂ 濃度を測定したところ、20 分間は CO₂ が検出されたがそれ以降は検出されなかった。

さらに、CO を脱離した吸着剤を含むリアクタに再度 CO 100 ppm を含む水素ガスを上述した条件で流通したところ、同様に、リ

アクタ出口ガス中の CO は 70 分間 0 ppm であった。

試験例 2

試験例 1 と同様にして調製した白金 0.5% 担持の吸着剤を 21.2 g リアクタに充填し、CO を 1490 ppm 含む水素ガスを 11.25 Nℓ/h で流通した。

この結果は第 3 図に示す。同図に示すように、リアクタ出口ガス中の CO は、15 分後まで 0 ppm であった。

試験例 3

リアクタに流通するガスを予め水中でバブリングして加温する以外は試験例 2 と同様な試験を行った。

この結果は第 4 図に示す。同図に示すように、リアクタ出口ガス中の CO が 0 ppm の時間は加温していない試験例 2 より長く、19 分程度となった。

すなわち、ここで用いた吸着剤は加温下での吸着性能が高く、上述したような燃料電池

の改質ガス中の CO 除去に好適であることが認められた。

また、試験例 2、3 の結果から、CO 濃度が 1490 ppm と高濃度の場合でも本発明方法が十分適用でき、例えば上述した実施例の第 2 の CO 低減装置 32 を省略することも十分可能であることが認められた。

<発明の効果>

以上説明したように、本発明に係る水素原料改質ガス中の一酸化炭素除去方法では白金系吸着剤を用いて CO を選択的に吸着除去するようにしているので、CO を 10 ppm 以下という極微量まで低減することができる。

したがって、本発明方法を例えば固体高分子電解質膜燃料電池の原料となる水素原料改質ガス中の CO 除去に適用すれば、水素極側の触媒の CO 被毒を防止することができ、安価な発電を期待することが可能となる。

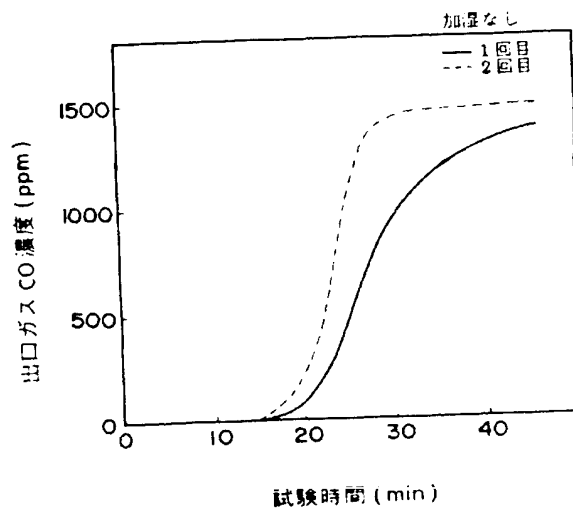
一実施例を説明する概念図、第 2 図はそれを固体高分子電解質膜燃料電池に適用した例を示す概念図、第 3 図及び第 4 図は試験例の結果を示すグラフである。

図 面 中、

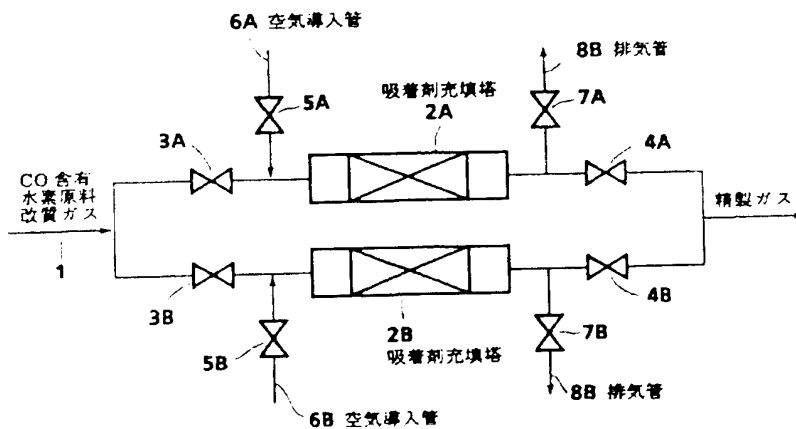
- 1 は改質ガス供給管、
- 2 A, 2 B は吸着剤充填塔、
- 5 A, 5 B は空気導入管、
- 8 A, 8 B は排気管、
- 11 は燃料電池本体、
- 12 は水素極、
- 13 はメタノール改質装置、
- 14 は改質部、
- 15 は予熱部、
- 16 は改質用メタノール供給管、
- 17 はメタノールタンク、
- 18 はメタノール、
- 21 は水タンク、

- 3 1 は改質ガス供給管、
 3 2 は第 2 の CO 低減装置、
 3 3 は加温装置、
 2 5 は触媒板、
 3 6 は空気供給管、
 1 0 0 は CO 除去装置である。

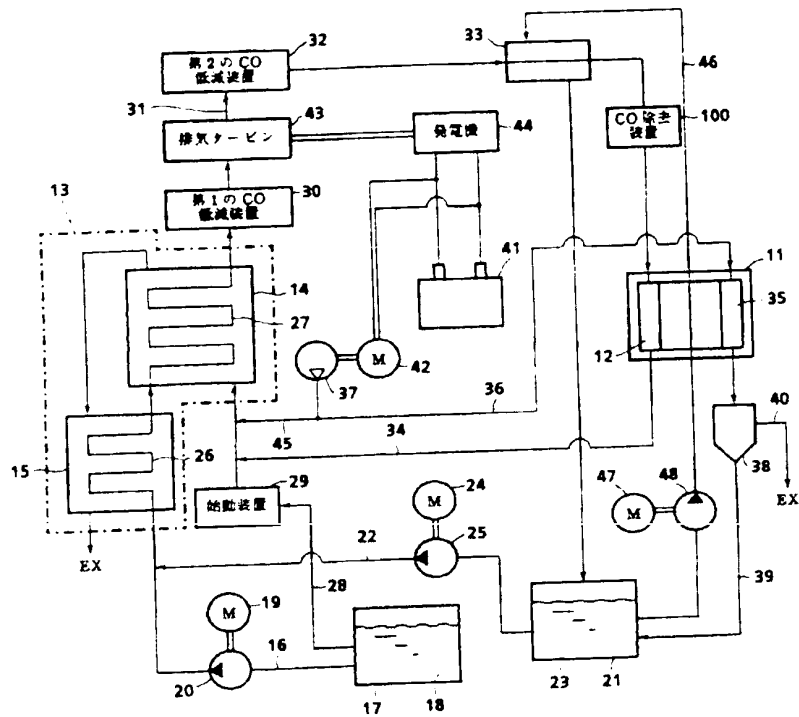
特 許 出 願 人
 三 菱 重 工 業 株 式 会 社
 代 理 人
 弁 理 士 光 石 英 敏
 (他 1 名)



第 1 図



第 2 図



第 4 図

